

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-070623

(43)Date of publication of application : 21.04.1984

(51)Int.Cl.

C07C 11/10
B01J 21/02
B01J 23/30
B01J 27/02
B01J 27/16
B01J 31/02
C07C 2/86

(21)Application number : 57-180759

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1982

(72)Inventor : NINAGAWA YOICHI
YAMADA OSAMU
TSURESHITA TSUMORU
KYO SUNAO
OSAKI TAKAYOSHI
KUSHIDA KOICHI

(54) PREPARATION OF ISOPRENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain isoprene in high yield, by feeding C4 component such as isobutene, a formaldehyde source, and water to an acidic aqueous solution, evaporating the desired reaction product together with water out of the reaction zone, specifying a molar ratio of the raw material and reaction pressure.

CONSTITUTION: While isobutene and/or tertiary butanol (C4), a formaldehyde (FA) source, water, and, if necessary, a low-boiling compound inert under reaction conditions are continuously or intermittently fed to an acidic aqueous solution and formed isoprene, water and other low-boiling components are evaporated out of the reaction zone, C4 is reacted with FA. In the operation, a molar ratio of the FA source to be fed calculated as C4/FA is at least 3, and the pressure in the reaction system (when the low-boiling compound is fed, its partial pressure is subtracted from the pressure) is 1.1W2.5 times as high as the vapor pressure at the reaction temperature of the acidic aqueous solution, to give isoprene advantageously.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

④ 日本国特許庁 (JP)
② 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開
昭59-70623

| | | | |
|-------------------------|------|---------|----------------------|
| ③ Int. Cl. ^a | 識別記号 | 序内整理番号 | ③公開 昭和59年(1984)4月21日 |
| C 07 C 11/10 | | 8217-4H | |
| B 01 J 21/02 | | 7202-4G | 発明の数 1 |
| 23/30 | | 7624-4G | 審査請求 未請求 |
| 27/02 | | 7059-4G | |
| 27/16 | | 7059-4G | |
| 31/02 | | 7059-4G | |
| C 07 C 2/86 | | 8217-4H | (全 9 頁) |

④ イソブレンの製造方法

- ② 特願 昭57-180759
 ② 出願 昭57(1982)10月14日
 ② 発明者 岩川洋一
 茨城県鹿島郡波崎町太田98
 ② 発明者 山田修
 茨城県鹿島郡波崎町太田98
 ② 発明者 連下積
 茨城県鹿島郡波崎町太田98

④ 発明者 姜砂男
 我孫子市若松138-9

④ 発明者 大崎隆義

茨城県鹿島郡波崎町太田98

④ 発明者 柳田浩一
 茨城県鹿島郡波崎町宮中字桜町
 附2332-76

② 出願人 株式会社クラレ
 倉敷市酒津1621番地

④ 代理人 弁理士 本多堅

明 論 演

1. 発明の名称

イソブレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. イソブテンをより／または第3級ブタノールとホルムアルデヒドを酸性水浴槽中で反応させることによりイソブレンを製造する方法において、酸性水浴槽中にイソブテンをより／または第3級ブタノール、ホルムアルデヒドをより／またはそれらと所定量により反応操作下で不活性な低沸点化合物を逐段的または所量的に供給しつつ生成するイソブレンを水かより他の低沸点成分とともに反応域外に抽出させながら反応を行なうこと、およびその後に供給するイソブテンをより／または第3級ブタノールのモル数と供給するホルムアルデヒドをホルムアルデヒドに換算した場合のモル数の比を少なくとも3としつつ成る槽内の圧力を酸性水浴槽下で不活性な低沸点化合物を供給した場合はその分圧を差し引いた圧力を^{はく}成る。

操作における蒸気圧の1.1～2.5倍とすることを特徴とするイソブレンの製造方法。

2. ホルムアルデヒドの供給速度が成ホルムアルデヒド量をホルムアルデヒドに換算した場合に酸性水浴槽1回につき1時間あたり3モル以下である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 反応温度が150～220℃である特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 酸性水浴槽の圧が0.5～2.5である特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 反応槽内に存在する酸性水浴槽の一部を逐段的または間欠的に反応槽から抜き取り、該酸性水浴槽中に分散する高沸点副生物を除去したのち、該酸性水浴槽を反応槽に復帰する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本説明はイソブテンをより／または第3級ブタノール（これらをC₄と呼称することがある）とホルムアルデヒドとの反応によるイソブレンの製造方法に関する。

イソブテンもしくはその前躯体とホルムアルデヒドを反応させて一液でインプレンを生成する試みは古くから行われており、他々の方法が説明されている。

例えば特公昭46-6963号公報では硝酸-硫酸カルシウム-塩化クロム系触媒を用いた液相での反応方法が開示されている。しかし、この方法は触媒寿命が短く、とうてい実用に耐えるものではない。

特公昭48-26884号公報、特公昭49-10926号公報、特公昭52-30183号公報および特開昭57-130928号公報では、他々の酸水溶液を触媒に用いた液相での反応方法が開示されている。このうち例元は特公昭49-15926号公報にはその実施例5においてFeCl₃を触媒として用い160℃で18分間反応を行なつた場合、ホルムアルデヒド蒸気で82%の収率でインプレンが生成したことが示されている。しかし本発明者らが特公昭49-15926号公報の実施例5、特公昭52-30183号公報の実施例2、特開昭57-130928

号公報の実施例8を追試したところ、後述の結果によるとおりインフレンの収率は80%付近もしくはそれ以下であつた。上記以外の実施例を追試した場合はもこれとは似構成に他のインプレンの収率が得られたにすぎなかつた。

特開昭52-91807号公報はスルファンール銀触媒を触媒とするパッチ或またはピストンフロー型の反応によりアリドを触媒する収率でインプレンが生成したことが開示されているが、本発明者らが追試したところ生成物は4.9-ジメチル-1,3-ジオキサンであり、インプレンは極く微量しか生成しなかつた(該発明の参考例5参照)。前述した特許の記載の方法においては、反応をインプレンの臨界濃度以上の温度で行なつてはいるが、かかる反応条件では高圧を必要とし、設備費がかさむという欠点がある。

また米商標第2,350,485号明細書にはオレフィンヒドロカルボン酸との反応による共役ジエンの製造法に関する、他々の反応形式を用いて反応を行なうことが記載されているが、2-メチル-2

アブテンとホルムアルデヒドとの閉環系での反応例を示す実施例がただ1つ記載されているのみであり、しかも液相例における2.3-ジメチル-1,3-ブタジエンの収率は23%と低い。本発明者らが既実施例と同じ反応条件下でインプレンとホルムアルデヒドを反応させた場合のインプレンの収率も上記2.3-ジメチル-1,3-ブタジエンの収率とほぼ同程度のものであつた。

以上述べた様に、インプレンおよび/または第3級ブタノールとホルムアルデヒドから一液でインプレンを調達する方法には序次すべき問題点が含まれてあり、そのことがインプレンの製造に多くの問題をもたらす要因となるいわゆる二段法が採用されてきた大きな原因となつている。

本発明者らは液相化やける一液でのインプレンの調達法についてこれら従来公知の技術の欠点を解消すべく既存技術を行なつた結果、本発明に至つた。すなわち、本発明によれば、インプレンおよび/または第3級ブタノールとホルムアルデヒ

ドを酸性水溶液中で反応させることによりインプレンを調達する方法において、酸性水溶液中にインプレンおよび/または第3級ブタノール、ホルムアルデヒド液および水またはそれらと所定比より反応条件下で不活性金属触媒化合物と選択的または断続的に供給しつつ生成するインプレンを本および他の低沸点成分とともに反応槽外に放出させながら反応を行なうこと、およびその際に供給するインプレンおよび/または第3級ブタノールのモル数と供給するホルムアルデヒド液をホルムアルデヒド液換算した場合のモル数の比(以下これをC₁/FAと記す)を少なくとも3としつつ反応槽内の圧力(該反応条件下で不活性金属触媒化合物を供給した場合はその分配を差し引いた圧力)を酸性水溶液の反応温度における蒸気圧の1.1~2.5倍とすることにより好収率でインプレンを調達することができる。なお酸性水溶液の反応温度における蒸気圧(以下これをp_Wと記す)は該酸性水溶液に含まれる酸性物質の種類と濃度によって一様的に決まる物理定数である。

本発明方法は、溶解安定性にすぐれている、貯蔵寿命が長い、比較的低温および低温で反応を行うことができるまでの設備費を安く抑えることができる、など多くの利点を備えている。

目的とする生成物の方が技術原料よりも揮発性が高い場合、当該生成物を噴出せながら反応を行うことは一般に生成物の収率を高めるうえで極めて有利であるとの場合、反応液と噴出液の温度を比べると反応液中では反応原料の濃度が高くなり、生成物の濃度が低くなるので、逐次反応による副反応が抑制されて収率が増大する。この具体例として3-メチル-1,3-ブタンジオールの脱水によるイソブレンの製造例が示されている（特開昭54-163504号公報参照）。

一方、反応原料の方が生成物よりも揮発性が高い場合は、生成物を噴出せながら反応を行うと噴出液に比べて反応液中の反応原料の濃度が低くなり、生成物の濃度が高くなるため、通常、収率の向上を図ることはできず、収率はむしろ低下する傾向を示す。イソブテンとホルムアルデヒドを

本発明方法は、前述したとおり、酸性水溶液中にC₄、ホルムアルデヒド液および水またはそれらと所望により反応条件下で不活性な鉱物系化合物を連続的または断続的に供給しつつC₄ノブレンを水および他の鉱物系成分とともに反応液外に噴出させること、およびその際にC₄/FAおよび反応圧力を適正な範囲に保つことを特徴とする。

本発明方法に従う反応においてC₄/FAは3以上であることが必要である。C₄/FAが3に満たないといソブレンの収率が低下する。反応比率の観点からはC₄/FAが大きいほど好ましく、この値について感覚的な意味での上限はないが、これを明らかに大きくしてもイソブレンの収率の向上効果は小さく、かえつて使用熱量が増大して経済的不利となるので、C₄/FAは一概に3.0を超えないのがよい。本反応においてはこのようにホルムアルデヒドに対してC₄を過剰に用いるので、酸性水溶液中に供給したC₄の大部分は未反応のまま噴出するが、このものは他の成分から分離したのち再使用することができる。未反応のC₄は反応条件

反応させる場合もイソブテンが生成物であるイソブレンよりもはるかに揮発性にはむだため、噴出形式による反応は不利であると考えられる。イソブテンとホルムアルデヒドの反応について今まで多くの研究がなされながら、噴出形式による反応例が報告されなかつた理由はこの点にあると考えられる。前述した米国特許第2,350,483号明細書には、反応形式の1つとして生成物と原料を噴出させる反応方法について言及されているが、反応操作についての具体的な記述は全くなく、生成物と原料を噴出させる反応方法が収率に与える影響についての記載もない。本発明者らが酸性水溶液中にC₄とホルムアルデヒドを噴出形式により反応させたところ、反応操作によつてはイソブレンの収率が密閉系で反応を行なつたときに得られるそれよりも低下するが、前述の如く、C₄/FAと反応圧力を適正な範囲に保つことにより密閉系での反応では得られなかつた高い収率でイソブレンが生成することができた。

以下に本発明方法について具体的に説明する。

下に示すイソブテンと第3級ブタノールの平衡組成に近い組成を有するので、実反応のC₄を廻路に循環する限り、出発物質としてイソブテンおよび第3級ブタノールのうちいずれか一方を反応液に仕込んだ場合でも、結果はイソブテンと第3級ブタノールの混合物を反応原料として用いることになる。

酸性水溶液中にC₄、ホルムアルデヒド液および水またはそれらと所望により反応条件下で不活性な鉱物系化合物を供給しながらイソブレンを水および他の鉱物系成分とともに反応液外に噴出させる反応方法を採用した場合、反応圧力を調節することにより反応液から蒸発する各成分と水との比率を調節することができ、反応圧力が低いと噴出液中の水以外の成分の合計に対する水の割合が減少し、反応圧力が低いとこれと逆の現象が起る。単に反応を実施するだけであれば常に圧力としてはPwよりも高い圧力でありさえすればいいかかる圧力を適ぶことも可能である。しかしイソブレンを好収率を得るために反応槽内の圧力はただし

反応操作下で不活性な低沸点化合物を供給した場合にその分量を減らす（圧力）を PW の 1.1~2.5 倍の範囲内に保持する必要があることがわかつた。該圧力が PW の 2.5 倍を超えるとイソブレンの収率が著しく低下する。この傾向は C₄ を基準にしてイソブレンの収率を計算した場合に顕著となる。反応槽内の圧力が PW の 1.1 倍以下ない場合は収率の顕著な低下はみられないが、ホルムアルデヒドの酸化率が低下し、また出液中のイソブレンに対する水の割合が増加して反応で消費される熱量が増大する。

本実験の方法においては酸性水溶液中に成る原料の液化気成形により反応操作下で不活性な低沸点化合物を供給しながら反応を行うことが可能である。ここで使用しうる反応条件下で不活性な低沸点化合物とは反応の過程で熱的に変化しない化合物であり、具体的にはリーブローバン、ユーブタン、リーハキサン、シクロヘキサンなどで代謝される炭素数 1~4 の炭化水素類、アルコールなどの不活性ガスを例示することができる。

化操作した場合に酸性水溶液 1 号につき 1 時間あたり 3 セル以下でやむむかしい。ホルムアルデヒド源の供給速度について成形を基準で以下述べるが、成形速度をそれより小さくすると反応槽が大規模化し操作面で不利となるので、ホルムアルデヒド源の供給速度は成形ホルムアルデヒド源をホルムアルデヒドに換算した場合に酸性水溶液 1 号につき 1 時間あたり 0.2 モル以上であるのがよい。

本実験方法において用いられる媒媒は無機酸、有機酸およびそれらの塩類などの酸性物質であり、これらは反応槽において水溶液の形で用いられる。これら酸性水溶液の濃度は酸性物質の種類、反応温度、ホルムアルデヒド源の供給速度などにより異なるが、通常、H₂SO₄ 0.5~2.5 の範囲から選ばれる。該酸性物質としては反応操作下において酸性活性もしくは非活性は ~~をもつてか~~ ~~酸性活性をもつて~~ ものが好ましく、具体的には硫酸、硫酸、硝酸などの無機酸、ケイタングステン酸、リンタングステン酸などのヘテロポリ酸、リートルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフ

本実験方法において好適な反応槽は酸性水溶液の酸強度を考慮して決定され、通常、1.50~2.20 の範囲から選ばれる。反応槽を 1.50 じで充満にすると、反応槽を一定の水溶液維持するためには酸性水溶液の濃度を高めてもイソブレンの収率の低下を招く。反応槽が 2.20 じを超えててもイソブレンの収率が著しく低下するところをみると、酸性濃度を与える操作でのホルムアルデヒドの酸化率が低下する。ホルムアルデヒドの酸化率が高くなるような反応条件を選ぶとイソブレンからの還元反応が増大し、イソブレンの選択性の低下をきたす。

酸性水溶液へのホルムアルデヒド源の好ましい供給速度は酸性水溶液の酸強度、反応槽をより反応圧力を考慮して決定される。ホルムアルデヒド源の供給速度を大きくするには酸性水溶液の酸強度を上げるか、あるいは反応槽を高める必要があり、この場合反応槽の酸強度の問題が生じる。したがつて、ホルムアルデヒド源の供給速度は、通常、供給ホルムアルデヒド源をホルムアルデヒド

ルオロメタンスルホン酸、シウ酸などの有機酸、ならびに硫酸水素ナトリウムなどの無機塩を挙げることができる。

本実験の方法に使用するホルムアルデヒド源としてはホルムアルデヒド水溶液、ホルムアルデヒドガスなどが挙げられ、このほか反応操作下で分解してホルムアルデヒドを与えるトリオキサン、バラホルムアルデヒドなどを用いることもできる。またメチラール等の他のホルマール類も使用可能である。反応槽に水が供給され、ホルムアルデヒドは反応槽内において水溶液の形をとるので、ホルムアルデヒド源としてホルムアルデヒド水溶液を用いるのが反応操作上有利である。

本実験方法において使用するイソブテンオキシダーゼ 3 級ブタノールには他の炭化水素類、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メチル-2-ブタン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、メチルイソブロピルケトン、2-メチルブタナ-1-オール、メチル第 3 級ブチルホルマール、4,4-ジメ

テル-1,3-ジオキサン、4-メチル-5,6-ジヒドロ-2¹-ヒドランなどがあげられていてよい。また反応不活性下でインフテンおよび第3級ブタノールを含むメチル第3級ブナルエーテルなどのアルキル第3級ブナルエーテルを使用するとともできる。

反応塔に供給する水の成性、過密、反応塔中の酸性水溶液の量が一定で保たれるよう努められる。すなわちこの量は反応塔から排出する水の量および反応により増加した水の量によつて決められる。反応塔から排出する水のセルロソイドによる生成物のモル数と同様に反応圧力によつて規定される。排出する原料および生成物のモル数は供給されるC₄のモル数に従うため、排出する水と供給されるC₄の比常に反応圧力によつて規定されることになる。したがつて、供給する水の量は、反応圧力、C₄の供給量、反応による水の生成を考慮して決定すればよい。

反応を数時間にわたつて実施した場合は反応中に僅かに生成する高沸点細胞生物、特にタール性物

質が酸性水溶液中に蓄積するが、該細胞生物は酸性水溶液中で相分離するため、反応塔内に存在する酸性水溶液の一船を巡回的または間欠的にアカシターもしくは抽出管に通さ、該酸性水溶液から该細胞生物を除去することができる。上記分離操作にあたり酸性水溶液と両部放漏生物との分離を容易にするために抽出剤を使用してもよい。両部放漏生物を除去したのちの酸性水溶液は反応塔に循環し得使用することができる。

イソブレンは反応により抽出した有機層から分別により得ることができる。

以下、実施例にて本発明を具体的に説明する。
実施例1

原料導入管、水導入管、歯度計、導管板、逆流式搅拌器、ガス噴出管を設置した内容積750mlの耐圧ガラス反応塔からなる反応装置を使用した。ガス噴出管には搅拌器を経由させて噴出液装置（予備反応用と定着用の2種）を連結した。反応塔に3.2重釜の導酸水溶液350mlを入れ、1.0.3kg/cm²の圧力下に178℃に加熱した。3.2

重釜の導酸水溶液の178℃の蒸気圧は9.6kg/cm²である。これにイソブテンを20.1kg/cm²、27.67重釜のホルムアルデヒド水溶液を27kg/cm²、水を33.8kg/cm²の過密で反応塔に供給し、内部液を貯留した前膜および圧力を保しながら毎分1000の回転数で搅拌した。反応塔より出るガスは搅拌器で吸引させ、予備反応用由出槽に捕集した。この状態で3時間搅拌を行つた後、留出液の捕集を定着用留出槽へ切り換え、2時間サンプリングを行つた。圧力を一定にするためバージバルブよりガス抜きを行ない、サンプリング時にはバージガスをドライアイス-アセトンで冷却したトラップに注入しリーブチルエーテルで貯蔵させた。この間、反応塔の圧力、過密および温度はほとんど一定に保たれた。

定着用留出槽内の留出液を水相と有機相に分離し、それぞれについて分析した。水相に含まれるホルムアルデヒド量を亞硫酸ソーダ法により、第3級ブタノール量をガスクロマトグラフィー（内部標準法）により定量した。また有機相に含まれ

るイソブテン、第3級ブタノール、イソブレンおよび細胞生物をガスクロマトグラフィー（内部標準法）により定量した。トラップ中のものを含む留出液には搅拌器を経由させて噴出液装置（予備反応用と定着用の2種）を連結した。反応塔に3.2重釜の導酸水溶液350mlを入れ、1.0.3kg/cm²の圧力下に178℃に加熱した。3.2

| | |
|---------------------------|-------------------|
| 供給したイソブテン | 24.15g (4312ミリモル) |
| 供給したホルムアルデヒド | 16.24g (5412ミリモル) |
| 供給した水（ホルムアルデヒド水溶液中の水を含む） | 106.0g (5889ミリモル) |
| 留出したイソブテン（トラップ中のものを含む） | 19.17g (3423ミリモル) |
| 留出した第3級ブタノール | 27.98g (378ミリモル) |
| 留出したホルムアルデヒド | 0.292g (9.7ミリモル) |
| 留出したイソブレン（トラップ中のものを含む） | 25.82g (380ミリモル) |
| 留出した水 | 107.1g (5950ミリモル) |
| C ₄ /FA(モル/モル) | 8.0 |
| 留出水/供給水(モル/モル) | 1.38 |
| ホルムアルデヒドの供給濃度(kg/kg) | 0.77 |
| ホルムアルデヒドの収率(%) | 98.2 |

生成物の選択率(%)

| | ホルムアルデヒド収率 | C ₄ 収率 |
|--------------------------|------------|-------------------|
| イソブレン | 74.5 | 74.4 |
| 4-メチル-5,6-ジヒドロ-2(H)-ピラノン | 7.0 | 3.7 |
| メチルイソプロピルケトン | 2.1 | 2.2 |
| 2-メチルアタナール | 0.5 | 0.5 |
| 2,6-ジメチル-2-ヘプタジエン | 0.8 | 1.7 |
| 2-メチル-3-ブテン-2-オール | 0.5 | 0.5 |
| 3-メチル-3-ブテン-1-オール | 0.5 | 0.5 |

実施例2～22

実施例1と同じ基質を用い、反応条件を稍々強化させた以外は実施例1と両導の操作方法で反応を行なつた。結果を表1および表2に示す。ただし反応圧力が20kg/cm²を超える反応についてはガラス容器のかわりにステンレス瓶(SUS316)の各部を用いた。

表 1

| 実施例 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 酸の種類 | 硫酸 | 硫酸 | 硫酸 | 硫酸 | 硫酸 | 硫酸 | 硫酸 | 硫酸 | 硫酸 | 硫酸 | 硫酸 |
| 濃度(重量%) | 3.2 | 3.1 | 3.1 | 3.2 | 7.5 | 2.0 | 0.35 | 1.5 | 5.0 | 6.0 | 1.0 |
| 温度(℃) | 178 | 178 | 178 | 178 | 108 | 153 | 265 | 178 | 178 | 178 | 168 |
| 触媒水の減圧圧(Pw)(kg/cm ²) | 9.0 | 0.6 | 9.6 | 9.6 | 7.5 | 5.0 | 17.5 | 9.7 | 9.6 | 9.6 | 7.6 |
| 反応圧力(P)(kg/cm ²) | 17.1 | 16.9 | 16.1 | 14.7 | 12.2 | 8.0 | 2.9 | 15.9 | 16.1 | 15.8 | 12.6 |
| P/Pw | 1.76 | 1.76 | 1.68 | 1.53 | 1.63 | 1.60 | 1.60 | 1.64 | 1.68 | 1.65 | 1.66 |
| イソブテン/1-ブタノール(モル/モル) | 100/0 | 100/10 | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 |
| C ₄ /FA(モル/モル) | 1.06 | 1.83 | 7.8 | 8.1 | 10.0 | 10.1 | 10.0 | 8.0 | 9.0 | 9.0 | 10.0 |
| ホルムアルデヒドの供給速度(モル/kg·hr) | 0.76 | 0.77 | 0.76 | 0.76 | 0.76 | 0.51 | 0.76 | 0.32 | 1.49 | 1.50 | 0.78 |
| 蓄山水/供給C ₄ (モル/モル) | 1.22 | 1.26 | 1.41 | 1.78 | 1.50 | 1.54 | 1.40 | 1.50 | 1.44 | 1.44 | 1.60 |
| ホルムアルデヒドの活性率(%) | 98.1 | 97.8 | 57.9 | 96.8 | 97.0 | 97.2 | 96.0 | 98.1 | 97.4 | 97.2 | 97.2 |
| イソブレンの選択性(%) (ホルムアルデヒド収率) | 73.4 | 75.0 | 70.4 | 70.5 | 73.6 | 70.3 | 78.0 | 72.3 | 70.8 | 73.1 | 73.6 |
| イソブレンの選択性(%) (C ₄ 収率) | 75.9 | 77.8 | 74.4 | 76.2 | 76.2 | 73.7 | 72.3 | 78.6 | 74.8 | 73.4 | 74.8 |

表 2

| 実験例 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
|------------------------------|---------------|---------------------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 酸の種類 | クイタンジ ステン酸 | ピートルエ ンスルホ ン酸 | 硫酸 | 硫酸 カリウム | 硝酸 | 硫酸 | 硫酸 | 硫酸 | 硫酸 | 硫酸 |
| 酸濃度(重量%) | 2.5 | 3.0 | 3.6 | 3.5 | 7.5 | 4.0 | 3.0 | 4.0 | 1.0 | 8.0 |
| 温度(℃) | 10.0 | 16.8 | 16.0 | 18.0 | 16.8 | 17.0 | 19.8 | 16.8 | 17.8 | 17.8 |
| 硫酸水の蒸気圧(P_w)(kg/cm²) | 7.6 | 7.6 | 8.7 | 8.7 | 7.5 | 6.6 | 13.6 | 6.3 | 9.7 | 9.6 |
| 反応圧力(P)(kg/cm²) | 12.6 | 12.6 | 14.0 | 13.3 | 12.5 | 11.2 | 16.6 | 14.0 | 19.4 | 23.0 |
| P/P_w | 1.64 | 1.64 | 1.61 | 1.53 | 1.67 | 1.70 | 1.20 | 2.22 | 2.0 | 2.40 |
| イソブテン/ t -ブタノール (モル/モル) | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 | 100/0 |
| C_4/F_A (モル/モル) | 1.00 | 1.00 | 1.92 | 1.00 | 1.00 | 1.51 | 1.00 | 1.02 | 1.00 | 1.00 |
| ホルムアルデヒドの供給速度 (モル/kg·hr) | 0.76 | 0.76 | 0.47 | 0.36 | 0.76 | 0.36 | 0.77 | 0.71 | 2.86 | 1.90 |
| 留出水/供給 C_4 (モル/モル) | 1.50 | 1.50 | 1.33 | 1.55 | 1.50 | 1.40 | 4.30 | 0.82 | 0.93 | 0.71 |
| ホルムアルデヒドの活性率(%) | 97.0 | 98.0 | 97.0 | 98.0 | 97.2 | 97.1 | 81.3 | 99.9 | 97.9 | 98.6 |
| イソブレンの活性率(%) (ホルムアルデヒド基準) | 71.1 | 71.5 | 70.1 | 70.3 | 72.1 | 73.4 | 69.5 | 68.7 | 70.6 | 68.8 |
| イソブレンの選択性(%) (C_4 基準) | 72.7 | 79.0 | 72.6 | 71.9 | 74.3 | 74.0 | 76.3 | 65.4 | 73.9 | 69.7 |

実験例 23～26

実験例 1 と同様の装置を用ひ、イソブテンの一部もしくは全量を第3級ブタノールに跳き換えることおよび反応条件を変化させること以外は実験例 1 と同様の操作方法で反応を行なつた。結果を表 3 に示す。

表 3

| 実験例 | 23 | 24 | 25 | 26 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 酸の種類 | 硫酸 | 硝酸 | 硫酸 | 硫酸 |
| 酸濃度(重量%) | 1.0 | 3.2 | 4.0 | 0.5 |
| 温度(℃) | 10.0 | 17.8 | 17.0 | 17.6 |
| 硫酸水の蒸気圧(P_w)(kg/cm²) | 7.6 | 9.6 | 6.6 | 9.0 |
| 反応圧力(P)(kg/cm²) | 12.0 | 13.6 | 9.7 | 10.3 |
| P/P_w | 1.58 | 1.63 | 1.47 | 1.14 |
| イソブテン/ t -ブタノール (モル/モル) | 0/100 | 75/25 | 0/100 | 0/100 |
| C_4/F_A (モル/モル) | 8.0 | 8.0 | 1.00 | 3.3 |
| ホルムアルデヒドの供給速度 (モル/kg·hr) | 0.75 | 0.75 | 0.77 | 0.22 |
| 留出水/供給 C_4 (モル/モル) | 1.70 | 1.50 | 2.12 | 7.05 |
| ホルムアルデヒドの活性率(%) | 97.9 | 98.1 | 94.1 | 96.1 |
| イソブレンの活性率(%) (ホルムアルデヒド基準) | 73.8 | 71.6 | 72.8 | 65.1 |
| イソブレンの選択性(%) (C_4 基準) | 75.0 | 72.9 | 75.2 | 69.5 |

比較例 1～3

実験例 1 と同様の操作によりイソブレンの合成反応を実施した。結果を表 4 に示す。

表 4

| 比較例 | 1 | 2 | 3 |
|------------------------------|-------|-------|-------|
| 酸の種類 | 硫酸 | 硝酸 | 硫酸 |
| 硫酸濃度(重量%) | 7.5 | 3.0 | 0.5 |
| 温度(℃) | 16.8 | 17.8 | 17.5 |
| 硫酸水の蒸気圧(P_w)(kg/cm²) | 7.5 | 9.6 | 9.0 |
| 反応圧力(P)(kg/cm²) | 28.0 | 28.8 | 15.4 |
| P/P_w | 3.07 | 8.0 | 1.71 |
| イソブテン/ t -ブタノール (モル/モル) | 100/0 | 100/0 | 100/0 |
| C_4/F_A (モル/モル) | 8.0 | 10.0 | 2.5 |
| ホルムアルデヒドの供給速度 (モル/kg·hr) | 0.82 | 0.78 | 0.76 |
| 留出水/供給 C_4 (モル/モル) | 0.50 | 0.48 | 1.41 |
| ホルムアルデヒドの活性率(%) | 99.9 | 99.7 | 99.1 |
| イソブレンの活性率(%) (ホルムアルデヒド基準) | 93.1 | 52.4 | 43.9 |
| イソブレンの選択性(%) (C_4 基準) | 23.1 | 41.5 | 44.9 |

特開昭59-70623(8)

参考例1

特公昭49-10926号公報に記載された実施例5の反応方法にしたがつて反応を行なつた。ただし反応器としては、この特許と同一出願人の出願で発明者が並置する特開昭48-502号公報にチタノールの反応器が最も近いといふとの記載があるため、チタン内張オートクレーブを用いた。

搅拌機を備えたチタン内張オートクレーブに2.7%ホルムアルデヒド水溶液10.0gと第3級ブタノール6.8gを仕込みと共に、塩化第一鉄2.4gおよび水2.6gをガラス封管内に密封した状態でオートクレーブ内に仕込んだ。オートクレーブを加熱し、オートクレーブ内温度が160℃に達した後、搅拌を開始してガラス封管を破り、160℃で18分間反応を行なつた。反応後、あらかじめ氷冷した希薄アルカリ水中へ反応液を圧送し、急冷して反応を停止した(反応液の冷却には、生成物の損失が少なくなるとされている、反応液を希薄アルカリ水中へ圧送する方法を用いた)。分離した油層および水層をガスクロマトグラフィー

により分析し、イソブレンの生成量を求めた。イソブレンの生成量は3.52gであり、仕込んだホルムアルデヒド溶液の収率は42%であつた。また水相について過酸酸ソーダ法により未反応ホルムアルデヒドの定量を試みたが、検出限界以下であつた。

参考例2

特公昭52-30483号公報に記載された実施例2の反応方法にしたがつて反応を行なつた。ただし反応器としてはチタン内張オートクレーブを用いた。

搅拌機付チタン内張オートクレーブに2.6%ホルムアルデヒド水溶液11.5g、水1.1g、第3級ブタノール5.9.2gを仕込み、次いでカリクム明けん1.13gおよび水3gを仕込んだガラス封管をオートクレーブ内に入れた。上蓋を取り付けた後、イソブテン2.8.6gをオートクレーブ内に導入した。オートクレーブを加熱し、内筒が160℃になつた後、搅拌を開始してガラス封管を破り、160℃において1時間反応させた。反

応終了後、あらかじめ氷冷した希薄アルカリ水に反応液を圧送して反応を停止させた。

結果

実験例1と同様にして生成したイソブレンの量を求めたところ、2.84gであつた。これは仕込んだホルムアルデヒド濃度で3.4.6%の収率に相当する。また未反応のホルムアルデヒドは検出されなかつた。

参考例3

特開昭48-502号公報に記載された実施例1の反応方法にしたがつて反応を行なつた。

搅拌機付チタン内張オートクレーブに2.6%ホルムアルデヒド水溶液9.2g、水8.5g、第3級ブタノール4.7.4gを仕込み、次いで塩化アルミニウム6水和物0.86gおよび水2.0gを仕込んだガラス封管をオートクレーブ内に入れた。上蓋を取り付けた後、イソブテン2.7gをオートクレーブ内に導入した。以下実験例1と同様の操作で160℃で30分間反応を行なつた後、同様の後処理をし、分析を行なつた。生成したイソブレンの量は2.55gであり、仕込みホルムアルデヒド基準

の収率は47%であつた。また未反応ホルムアルデヒドは検出できなかつた。

参考例4

特開昭57-130928号公報に記載された実施例8の方法にしたがつて反応を行なつた。

搅拌機を備えた内容積1Lのステンレス鋼(SUS-316)オートクレーブに第3級ブタノール100g、12.12gのホルムアルデヒド水溶液8.6.0g(ホルムアルデヒド4.6g)、ケイタンクスチ安息香酸0.09gおよび水142.3gを仕込み、搅拌下で210℃まで昇温し、直ちに搅拌を止め亜硫酸した。室温からメタリ化に達するまでに要した時間は1時間であつた。室温まで冷却後、反応液を500mlのガラス製耐圧ビンに取り出し有機相と水相とに分けた。有機相および中相した水相をガスクロマトグラフにてより分析し、イソブレンの生成量を求めた。中和した水相についてさらに過酸酸ソーダ法により未反応ホルムアルデヒドを定量した。ホルムアルデヒドの転化率は95.2%、ホルムアルデヒド基準のイソブレンの

燃耗率は 6.0.2 %、仕込んだホルムアルデヒド溶
液のイソブレンの収率は 49.3 % であつた。

参考例 5

特開昭 52-91807 号公報に記載された実験例
1 の反応方法にしたがつて試験を行なつた。

搅拌器を備えたステンレス釜 (SUS-316) の
内容積 300 ml のオートクレーブに 6 g のメタノ
ールを含む 36 g のホルムアルデヒド水溶液 16.6
g、88 % の第 3 級ブタノール水溶液 50.4 g およ
びスルファニル酸 0.1 g を仕込んだ。次いでイ
ソブテン 33.5 g を導入し、180 ℃ に加熱して
20 分間反応させた。この間、昇温時間に 65 分
を掛した。次いで、反応溶液を 180 ℃ で減圧して
40 分間反応を行なつた。この間の昇温に実した
時間は 32 分であつた。反応終了後、急冷し、ド
ライアイスーアセトンで冷却したトラップにて正
化するまでバージした。オートクレーブ内容物を
分離し、油層、水層およびトラップ内容物をガス
クロマトグラフィーで分析した。更に水層につい
て重競競ソーダ法によるホルムアルデヒドの分析

特開昭 59-70523(9)

を行つた。その結果、ホルムアルデヒドの酸化率
は 85 %、ホルムアルデヒド溶液のイソブレンの
燃耗率は 0.8 % であつた。主生成物は 4.1 - ジメ
チル - 1,3 - ジオキサンであつた。

専門出版人 横浜公社 クラレ
代理人 チャン本歩

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.